

Entwicklung technischer Katalysatoren

Mroß, Wolf Dieter

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1985 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.101-120



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Entwicklung technischer Katalysatoren

Von **Wolf Dieter Mroß**, Ludwigshafen

1. Einführung

Häufig übertrifft die Aktivität technischer Katalysatoren, wie z.B. bei der Ammoniaksynthese, bei weitem die von biologischen Systemen. Die Spezifität bzw. Selektivität von Biokatalysatoren wird zwar nicht ganz erreicht; bei Umsetzungen organischer Stoffe liegen die Selektivitäten aber in der Regel über 90%. Trotz der großen Erfolge technischer Katalysatoren und trotz der Ausstattung der Industrielabors mit modernsten Analysengeräten und vollautomatischen Testapparaturen klebt der technischen Katalyse immer noch das Image der Alchemie an. Dieser hohe Standard wurde nämlich weitgehend empirisch gefunden. So wurden bei der Entwicklung des NH_3 -Synthesekatalysators noch im Labor von Mittasch über 20 000 Katalysatoren gefertigt und geprüft [1]. In den letzten 70 Jahren wurden weitere fast 100 000 NH_3 -Synthesekatalysatoren weltweit in Industrie- und Forschungslabors gefertigt, ohne den von Mittasch entwickelten Katalysator entscheidend zu verbessern. Die Empire scheint ihre Grenzen erreicht zu haben. Eine wissenschaftliche Fundierung der Katalyse steckt aber noch in den Anfängen [2]–[7]. Während die Anforderungen an technische Katalysatoren immer höher geschraubt werden, beginnen wir – vor allem durch Arbeiten von Prof. Ertl [8]–[9] – nach und nach zu verstehen, wie Katalysatoren arbeiten, z.B. wie sich an Eisenkatalysatoren Ammoniak bildet [10].

2. Anforderungen an technische Katalysatoren [11]–[14]

Die Anforderungen an technische Katalysatoren erscheinen zunächst selbstverständlich: hohe Selektivität und Standzeit, Aktivität, Stabilität und eine geeignete Form. Man muß diese Anforderungen aber in Verbindung mit den Haupteinsatzgebieten technischer Katalysatoren sehen: den chemischen Großverfahren, die ihre eigenen wirtschaftlichen und technischen Gesetze haben.

2.1. Katalysatoreinsatzgebiet Großverfahren: Beispiel Ethylenoxid

Ethylenoxid – ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Frostschutzmitteln, Tensiden, Kosmetika usw. – wird durch Umsetzung von Ethylen und Sauerstoff an einem Silberkatalysator gewonnen. Praktisch einzige Nebenprodukte sind CO_2 und Wasser. Die Herstellung (Abb. 1) [15]–[19] erfolgt in einem Röhrenreaktor mit ca. 5000 mit Katalysator gefüllten Rohren. Immer nur eine Teilmenge des Ethylens und Sauerstoffs wird zum instabilen Ethylenoxid umgesetzt. Das Wertprodukt und die Nebenprodukte werden ausgeschleust und nicht umgesetztes C_2H_4 und O_2 zurückgeführt.

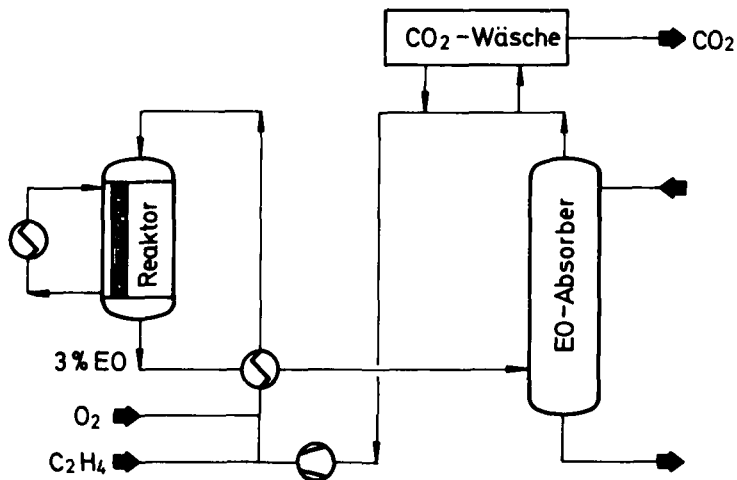


Abbildung 1:
Vereinfachtes Schema einer Ethylenoxid-Anlage

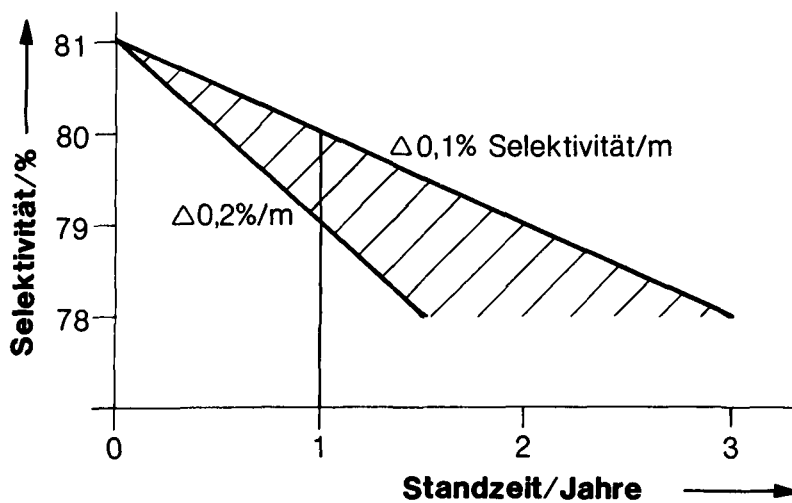


Abbildung 2:
Schematische Darstellung der Desaktivierung eines Ethylenoxid-Katalysators
(s. Text)

Weltweit werden nach diesem Verfahren ca. 8 Mio t/a produziert. Vor dem Hintergrund dieser Mengen gewinnt die Selektivität eine gewichtige Rolle, das Maß für die Menge des Ethylens, die sich zu Ethylenoxid umsetzen läßt.

Unter technischen Bedingungen läßt sich Ethylenoxid mit Selektivitäten um 80% gewinnen. (Da die vom Reaktionsmechanismus vorgegebene maximal erreichbare Selektivität 85,7% sein soll [20]–[21], erzielt man damit schon über 93% des vom Reaktionsmechanismus vorgegebenen Selektivitätswerts).

Ist der Katalysator aber nur gering schlechter, d.h. besitzt er nur eine um 1% schlechtere Selektivität, bedeutet dies wirtschaftlich eine erhebliche Einbuße. Für eine Tonne Ethylen, die in Ethylenoxid umgewandelt wird, erlöst man ungefähr DM 1500,–. Wird das Ethylen dagegen zu CO₂ und H₂O verbrannt, erzielt man durch den gewonnenen Dampf nur DM 500,–. Bei den üblichen Anlagengrößen von 150 000 t/a (Tonnen pro Jahr) bedeutet also diese Minderelektivität von 1% eine Mindereinnahme von 1,5 Mio DM/a.

Eine ähnliche wirtschaftliche Bedeutung hat die Standzeit (Abb. 2). Bei allen Katalysatoren beobachtet man einen Abfall der Selektivität mit der Zeit. Fällt die Katalysatorselektivität statt mit 0,1 mit 0,2%/m ab, betragen nach einem Jahr die Mindereinnahmen schon 1 Mio DM.

Für die Katalysatorentwicklung hat dies zwei wichtige Konsequenzen. Selektivitätsunterschiede von 1% sind analytisch nur schwer zu fassen.

Bei einer Ethylenoxidbildung von 3,0 Vol.-% ist die Bildung von 1,32 Vol.-% CO₂ mit einem Selektivitätswert von 82% verbunden. Mit nur 9 Hundertstel höherer CO₂-Menge beträgt die Selektivität nur 81%. Daher muß einmal ein enormer Aufwand in die Analytik gesteckt werden, um diese Genauigkeit zu erreichen, wie z. B. mindestens zwei parallel geschaltete unabhängige Meßsysteme und eine exakte Bilanzierung der C- und O-Atome mit Ausgleichsrechnung. Außerdem hat die Katalysatorforschung das Herstellerezept so abzusichern, daß eine reproduzierbare Herstellung des Katalysators gewährleistet ist. Die Reproduzierbarkeit ist beim EO-Katalysator nicht nur bezüglich der Selektivität, sondern auch bezüglich der Aktivität wichtig.

Ist die Aktivität des Katalysators in einem Rohr nur um 10% (Abb. 3) höher als in den anderen Rohren, beobachtet man in diesem Rohr ein Durchgehen der Reaktion mit der Folge der ausschließlichen Totalverbrennung des Ethylens zu CO₂ und H₂O. Dieses führt zu Reaktorminderausbeuten.

Es bedeutet aber auch eine Gefahr, wenn die Aktivitätsunterschiede nicht so groß sind. Der Grund hängt mit einer Eigentümlichkeit des Ethylenoxidbildungsmechanismus zusammen: Die Selektivität der Ethylenoxidbildung ist umso höher, je höher der Sauerstoffgehalt im Synthesegas ist (Abb. 4).

In technischen Prozessen ist aber der Sauerstoffgehalt begrenzt durch die Flammgrenze, jenseits der man eine Selbstentzündung des Gases beobachtet. Aus wirtschaftlichen Gründen fährt man so nahe – wie aus Sicherheitsüberlegungen vertretbar – an der Flammgrenze. Die Flammgrenze berechnet sich aus den Konzentrationen an Ethylenoxid und Inerten im Reaktorausgangsgas.

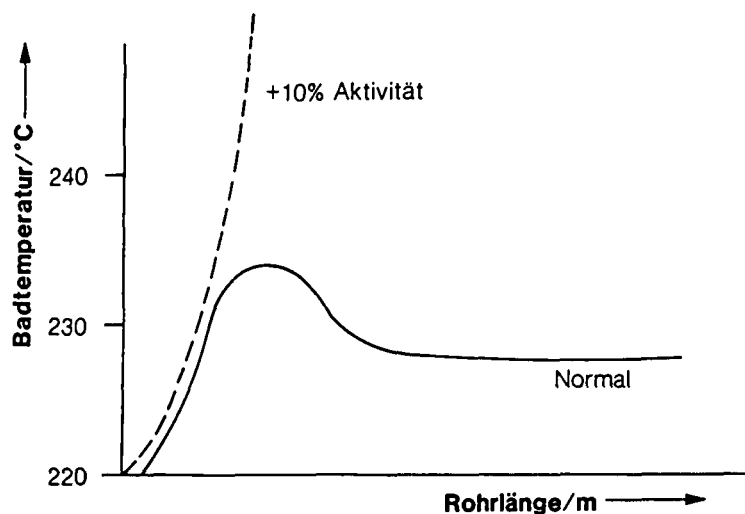


Abbildung 3:

Durchgehen der Reaktion in einem Rohr, das einen Katalysator mit 10% höherer Aktivität enthält, als die übrigen Rohre.

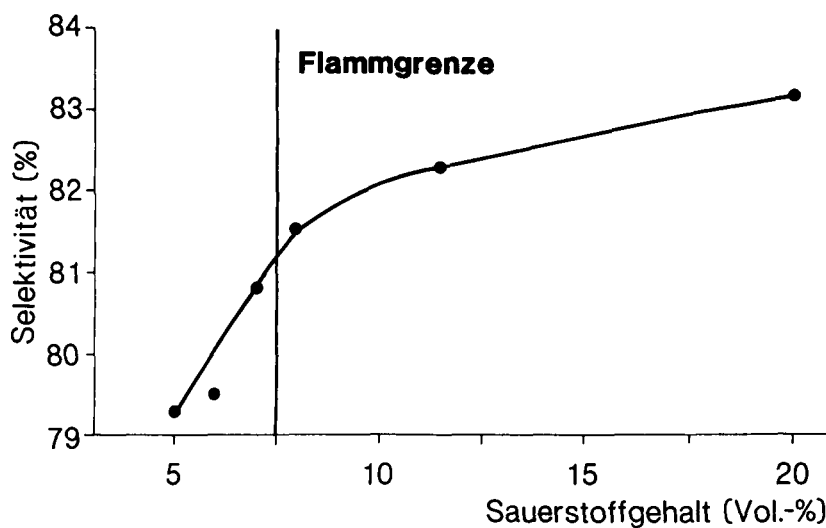


Abbildung 4:

Abhängigkeit der Selektivität der Ethylenoxidbildung aus Ethylen und Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Eingangsgases (Bedingungen: Eingangsgas: 28% C_2H_4 , 1,5 ppm Vinylchlorid, Sauerstoff (s. Abb.), Rest Stickstoff.

Druck: 1,5 bar, Belastung: 3000 [l Gas/l Katalysator \times h].

Sind zwei Rohre benachbart, wobei das eine mehr Sauerstoff durchläßt, das andere mehr Ethylenoxid produziert, können die Gase in der Verwirbelungszone der beiden Gasströme zünden.

Vor einigen Jahren ist dies öfter aufgetreten und hat zu Notabschaltungen der Anlagen geführt, gelegentlich auch zu Bränden. Hier schaffte die Katalysatorentwicklung Abhilfe, die durch umfassende Katalysatorcharakterisierung die für die Aktivität des Katalysators sensitiven Katalysatorparameter aufspürte und somit eine gleichmäßige Herstellqualität gewährleistet.

2.2. Katalysatoreinsatzgebiet: Technischer Reaktor

Ein Katalysator als Bestandteil eines technischen Reaktors besitzt, um den Druckverlust im Reaktor zu begrenzen, eine bestimmte Form. Eine Auswahl bestimmter Formen zeigt Abb. 5. Jedes Katalysatorpartikel ist wie ein Schwamm aufgebaut, durchzogen von einer Vielzahl miteinander verbundener Kanäle (Abb. 6) [4]. Bei einem Vollkatalysator bestehen die Wände aus der Aktivkomponente. Bei einem Trägerkatalysator sind die Wände aus Trägermaterial aufgebaut, worauf die Aktivkomponente (Abb. 7) warzenförmig sitzt. An der Oberfläche der Aktivkomponente findet die eigentliche katalytische Reaktion statt.

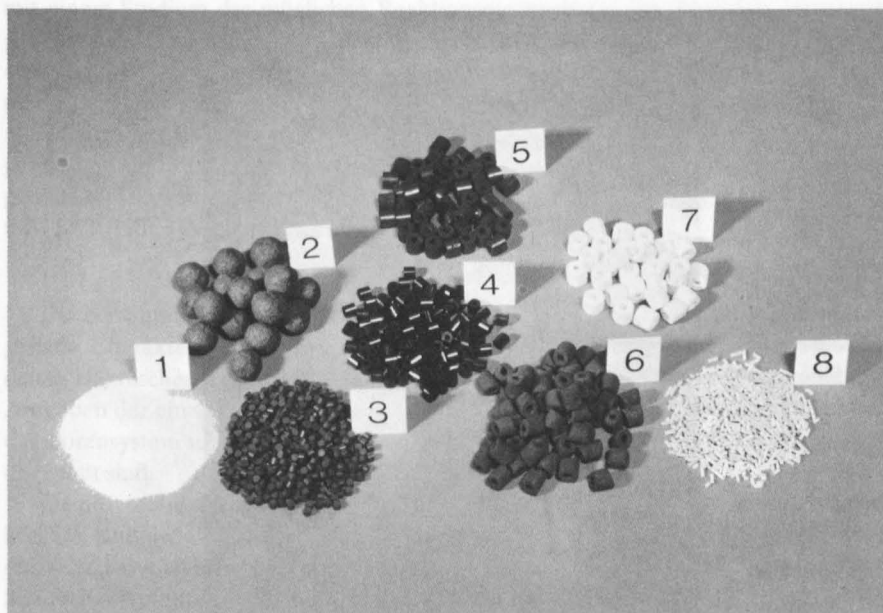


Abbildung 5:

Technische Katalysatoren: 1. Wirbelkatalysator für Adiponitril, 2. NH_3 -Synthesekatalysator, Pelletform, 3. Methanisierungskatalysator, 4. ND-Methanolkatalysator, 5. Styrolkatalysator, 6. Ethylenoxidkatalysator, 7. Clauskatalysator, 8. ZnO -Katalysator.

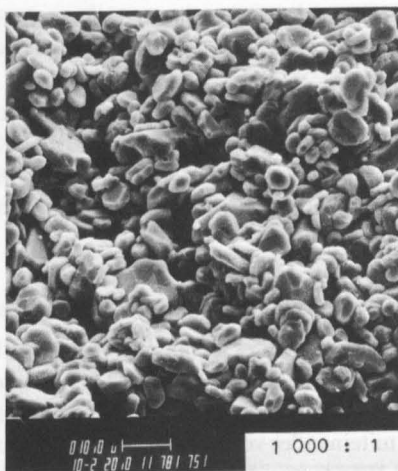


Abbildung 6:
Mikrostruktur eines Ethylenoxid-Katalysators

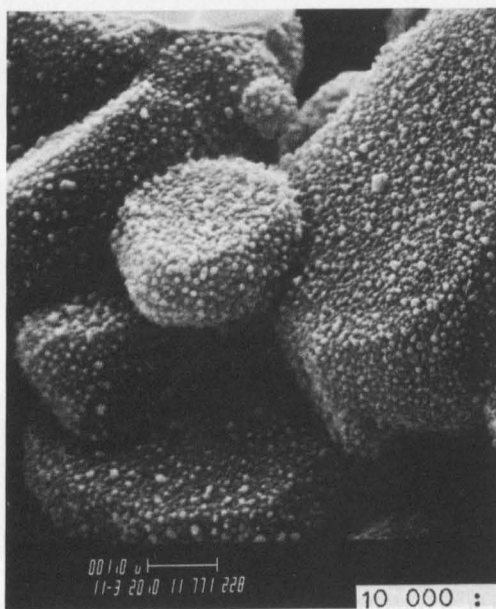


Abbildung 7:
Elektronenmikroskopisches Bild eines Ethylenoxid-Silberkatalysators

2.3. Katalysatorentwicklung – eine interdisziplinäre Wissenschaft

Mit jeder der oben genannten Stufen beschäftigen sich andere Forschungsbereiche: Die Untersuchung der Elementarschritte der Katalyse ist eine Domäne der akademischen Katalysatorforschung. Mit Hilfe der modernen Oberflächenanalytik läßt sich die Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche – des Ortes der katalysierten Reaktion – ermitteln. Die Herstellung des Katalysatorvorläufers erfolgt nach den Regeln der klassischen anorganischen Chemie bzw. der Festkörperchemie. Unter Ausnutzung der Erfahrungen der Feststofftechnologen und Keramiker (z.B. bei der Verformung, Trocknung und Calninitierung) wird der technische Katalysator gefertigt. Die Auswirkungen des Porengefüges beschreibt ein Grenzgebiet der physikalischen und technischen Chemie. Die Reaktortechnik paßt den Katalysator in den technischen Prozeß ein. Ist die katalysierte Reaktion eine Umsetzung von organischen Stoffen, gelingt die Optimierung des Katalysators nicht ohne solide Kenntnisse der organischen Chemie.

3. Stufen der Entwicklung eines Katalysators [12], [22]–[26]

3.1. Voruntersuchungen

Die Suche nach einem Katalysator für eine neuartige Reaktion beginnt zunächst mit einem Studium des möglichen Reaktionsmechanismus der Reaktion. Hierdurch gewinnt man Hinweise, ob die Reaktion z.B. durch ein saures, basisches, nucleophiles, elektrophiles oder Elektronentransfer-Zentrum oder durch Kombination verschiedener Zentren katalysiert werden könnte. Ist das Katalysatormuster erkannt, gibt der reiche Erfahrungsschatz, der in fast 100jähriger empirischer Katalysatorentwicklung gesammelt und für die meisten Reaktionstypen in Tabellenform katalogisiert wurde, genügend Hinweise, mit welchem Aktivkomponentensystem man beginnen sollte, z.B. [27]–[28].

3.2. Optimierung von Katalysatoren

Bei der Optimierung eines vorhandenen Katalysatorsystems sollte zusätzlich eine genaue Charakterisierung des Standard-Katalysators mit möglichst vielen verschiedenen chemischen und physikalischen Analysemethoden erfolgen mit dem Ziel, die Aufgaben der einzelnen Katalysatorkomponenten zu entschlüsseln und zu prüfen, ob das Porensystem und die Katalysatorform den Erfordernissen der Reaktion optimal angepaßt sind.

Damit technische Katalysatoren den verschiedenen Forderungen gerecht werden können, sind sie in der Regel aus einer Vielzahl an Komponenten aufgebaut. So besteht der technische NH_3 -Synthese-Katalysator aus mindestens sieben (Fe, K, Al, Ca, Mg, Si, O), der Autoabgas-Katalysator aus neun (Pt, Pd, Rh, Al, Ce, W, Ni, Si, O) und der Acrolein-Katalysator sogar aus bis zu zehn Komponenten (Bi, Mo, W, K, Fe, Ni, Co, P, Si, O).

Die einzelnen Katalysatorkomponenten können die unterschiedlichsten Funktionen besitzen:

3.2.1. Steigerung der Wirksamkeit der Aktivkomponente

In manchen Fällen kann eine Zusatzkomponente die Ausbildung besonders aktiver oder selektiver Aktivkomponentenflächen begünstigen. So soll beim Acrolein-Katalysator die aktivste Phase, das β - Bi_2MoO_6 , sich bevorzugt bei Anwesenheit von Eisenmolybdat ausbilden [29]–[30]. Beim Phthalsäureanhydrid-Katalysator [31] oxidiert die Vanadinoxidfläche, die sich beim epitaktischen Aufwachsen von V_2O_5 auf tafelförmiges Anatas ausbildet, o-Xylol bevorzugt zu Phthalsäureanhydrid. Wie Prof. Ertl zeigte [32], erzielt man beim NH_3 -Synthese-Katalysator durch die Dotierung mit Kalium, daß sich die Aktivität der im reinen Zustand sehr unterschiedlich aktiven Eiseneinkristallflächen aneinander angleichen.

3.2.2. Ausbildung des Porensystems

Auch für die Ausbildung des Porensystems müssen bei der Herstellung des Katalysators oft gezielt Komponenten zugesetzt werden. So dient Aluminium beim NH_3 -Synthese-Katalysator zur Ausbildung einer Vielzahl winziger Eisenkristallite (Abb. 8), wodurch eine große aktive Eisenoberfläche erzielt wird [4]. Calciumoxid lagert sich beim NH_3 -Synthese-Katalysator in die Korngrenzen großer Eisenkristallitbezirke ein [33] und bildet ein Makroporengefüge (Abb. 9).

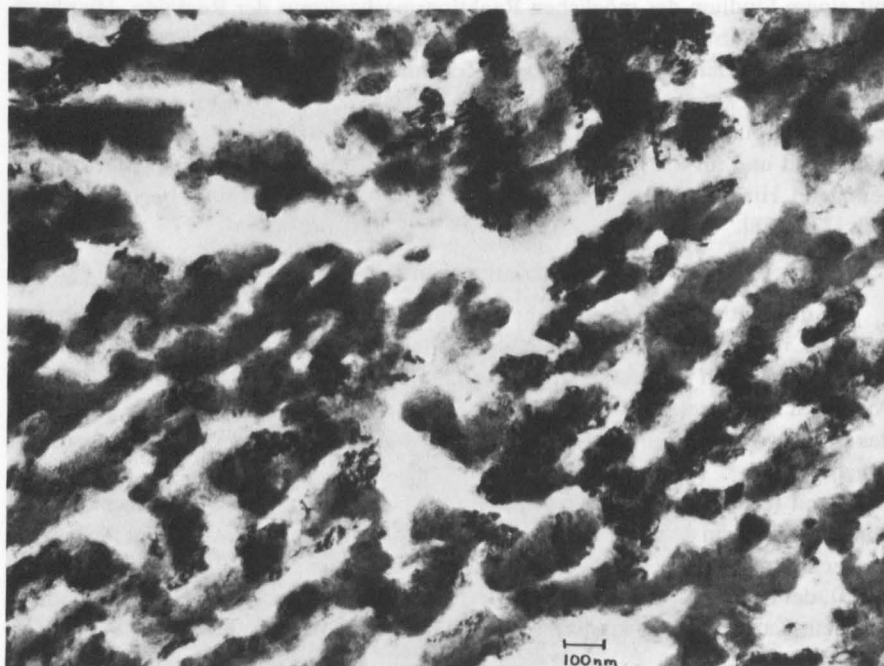


Abbildung 8:
Mikrostruktur des NH_3 -Synthese-Katalysators

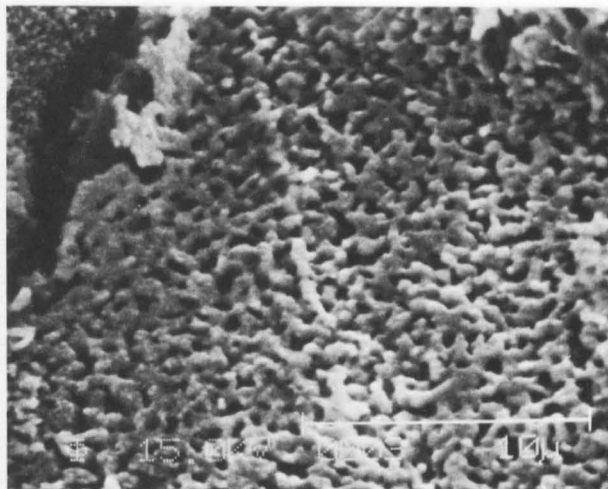


Abbildung 9:
Calciumreiche Bezirke im NH_3 -Synthese-Katalysator

3.2.3. Formgebung [26], [34]–[41]

Selbst bei der Formgebung müssen oft zusätzliche Komponenten zugegeben werden, die wie z. B. Calciumaluminatzemente die mechanische Festigkeit des Katalysatorpartikels gewährleisten oder wie Tone, die eine gute Formgebung erst ermöglichen.

3.2.4. Modifizierung des Katalysators aufgrund der Reaktorgegebenheiten [12]

Bei den meisten selektiven Reaktionen beobachtet man mit zunehmender Größe des Katalysatorpartikels eine abnehmende Selektivität (Abb. 10). So findet im Falle der Acroleinoxidation die Weiterreaktion der Acrylsäure im Porensystem und im „heißen“ Kern der größeren Katalysatorpartikel statt. Optimal sind Partikel mit einem Durchmesser $< 0,5 \text{ mm}$, die aber für den technischen Einsatz ungeeignet sind, weil mit fallender Partikelgröße ein steigender Druck benötigt wird (Abb. 11), um die Reaktionsgase durch den Reaktor zu pressen.

Man trägt daher die aktive Masse als dünne Schicht auf eine große inerte Kugel auf (Abb. 12) und erreicht so trotz geringer Aktivkomponentendimension wegen der großen Kugeln einen geringen Druckverlust. Den unterschiedlichen Anforderungen an den Katalysator bezüglich Aktivität längs der Reaktorachse trägt man Rechnung, indem man am Reaktoreingang, wo die höchste Konzentration an Reaktionskomponenten vorhanden ist, einen dünnchaligen Katalysator einfüllt und am Reaktorende, wo die Restmengen-Propen umgesetzt werden und ein hochaktiver Katalysator benötigt wird, einen dickschaligen Katalysator anordnet.

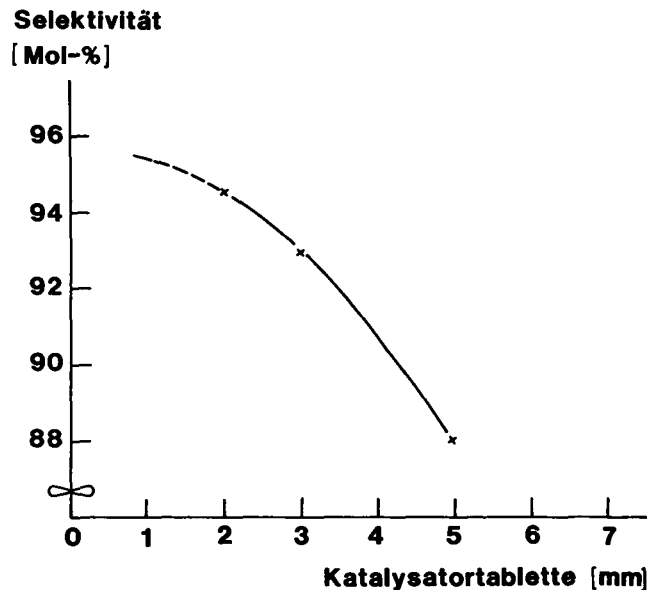


Abbildung 10:
Selektivität der Acrylsäurebildung aus Acrolein
in Abhängigkeit von der Teilchengröße
des Katalysators (Acroleinumsatz: 96 Mol-%).

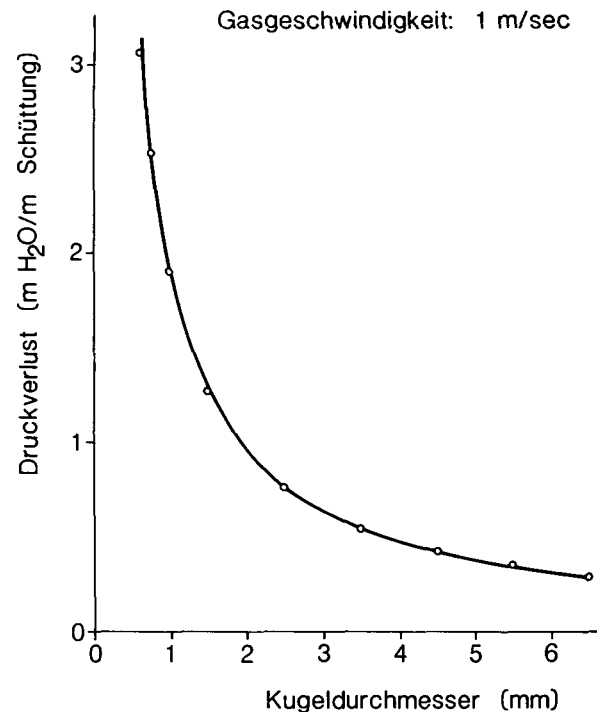


Abbildung 11:
Druckverlust von Kugelschüttungen
in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser

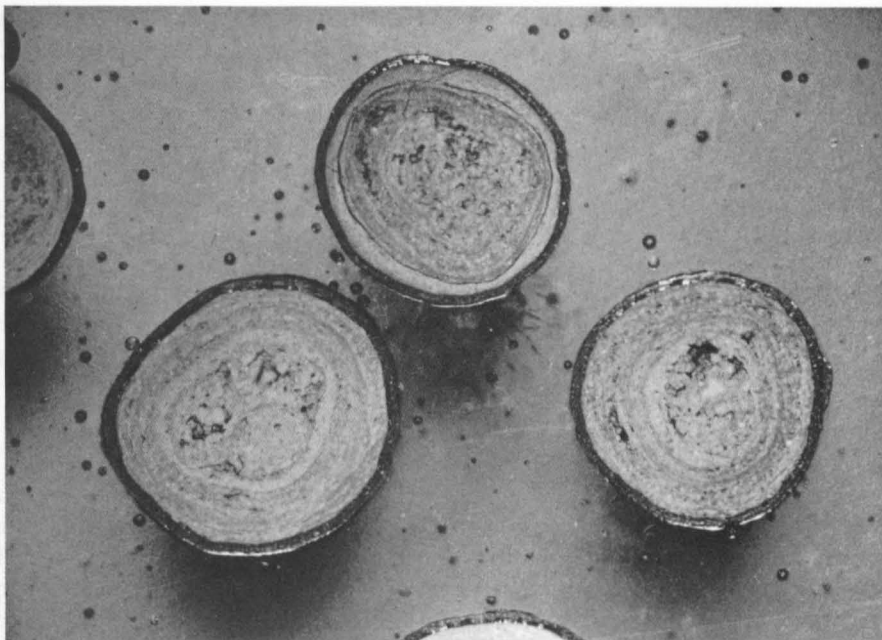
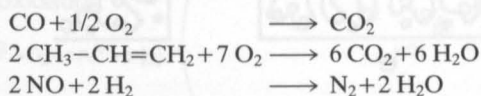


Abbildung 12:
Schalenkatalysator für die Propenoxidation zu Acrolein

3.3. Der multifunktionelle Katalysator

Der Aufbau der Katalysatoren kompliziert sich zusätzlich dadurch, daß fast alle technischen Katalysatoren multifunktional sind, d.h., daß sie mehrere Reaktionen nebeneinander katalysieren müssen. So werden am Autoabgasentgiftungskatalysator die Schadstoffe CO, NO und Kohlenwasserstoffe (wie z.B. unverbrannte Olefine) mit dem im Autoabgas enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff nach z.B. folgenden Gleichungen



zu normalen Bestandteilen der Luft umgesetzt.

3.3.1. Autoabgaskatalysatoren [42]

Die Aktivkomponenten des Autoabgasentgiftungskatalysators (Abb. 13), (Abb. 14) sind Edelmetalle wie Platin oder Palladium. Daneben enthält der Katalysator weitere Komponenten: z.B. verwendet man Aluminiumoxid, das mit einem seltenen Erdoxid, wie z.B. Ceroxid, für die hohen Temperaturen des Autoabgases stabilisiert ist, als Trä-

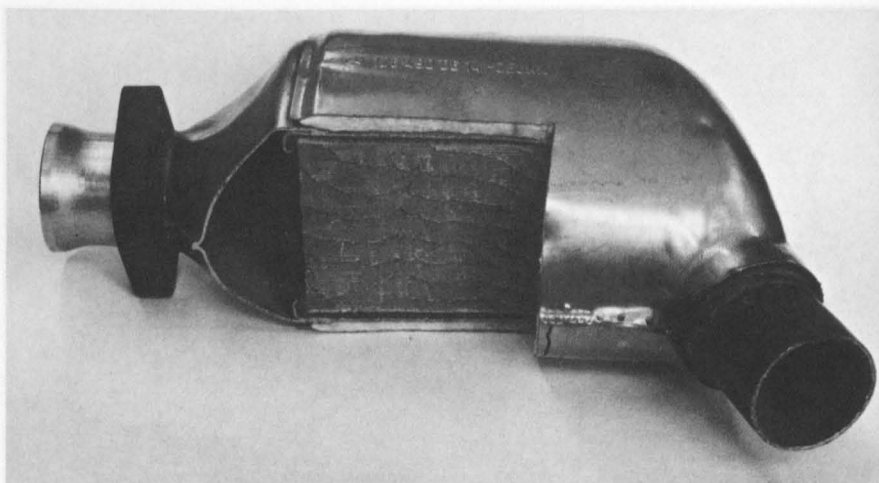


Abbildung 13:
Aufgeschnittener Auspufftopf mit Autoabgaskatalysator

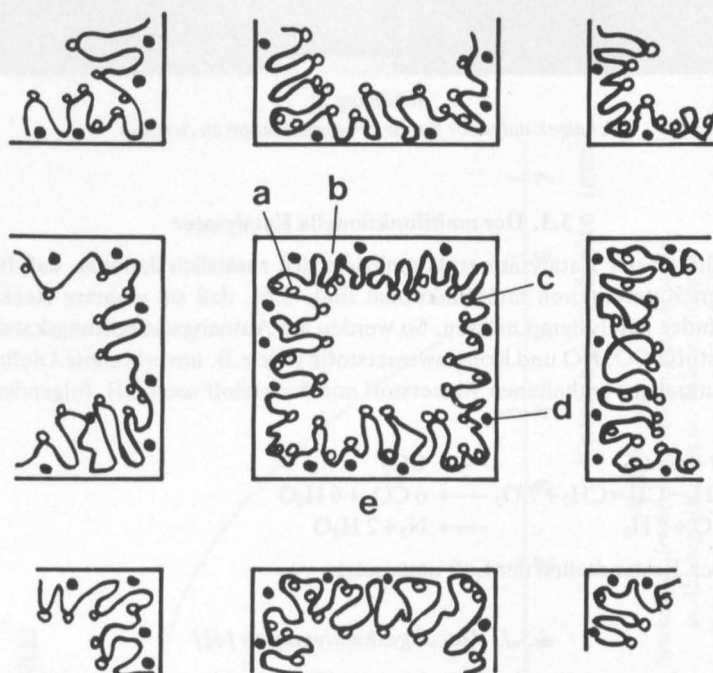
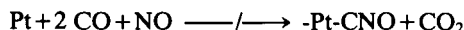


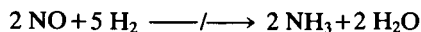
Abbildung 14:
Schematischer Aufbau eines Autoabgaskatalysators: a) Edelmetall, b) Aluminiumoxid, stabilisiert mit einem Seltenen Erdoxid, c) Wolframoxid, d) Schwermetalloxid, wie z. B. NiO, e) Monolithischer Träger.

ger, auf den das Edelmetall fein verteilt wird und so eine höhere Effektivität entfaltet. Damit Platin und Palladium sich durch eine Nebenreaktion



nicht selbst vergiften, wird den Edelmetallen Rhodium zugelegt, das die Vergiftungsreaktion unterdrückt.

Geringe Mengen Wolframoxid verhindern eine Überreduktion des NO zu Ammoniak.



Außerdem sind oft noch Schwermetalloxide mit Redoxeigenschaften zugesetzt, damit bei schwankender Zusammensetzung des Abgases der Oxidationsgrad des Katalysators stabilisiert wird.

3.2.2. Katalysatoren für selektive Oxidation

Nahezu alle Katalysatoren für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen sind multifunktionale Katalysatoren [43]–[45]. Für die ablaufenden Reaktionen kann man einen Kreisprozeß formulieren (Abb. 15). So chemisorbiert bei der Oxidation des Propylens zur Endstufe Acrolein zuerst das Propylen am Molybdän. Es folgt ein nucleophiler Angriff eines Wismutsauerstoffs, Deprotonierung und Übertragung eines Elektrons auf ein Wismut unter Bildung eines Allylradikals. Das Allylradikal überträgt ein Elektron auf das Molybdän unter Bildung des Allylkations, das nucleophil angegriffen wird von einem Molybdänsauerstoff unter Bildung einer δ -Allylbindung. Es folgt ein weiterer nucleophiler Angriff eines Molybdänsauerstoffs, Deprotonierung, Übertragung zweier Elektronen auf den Wismutmolybdatkomplex – formal eine Hydrid-

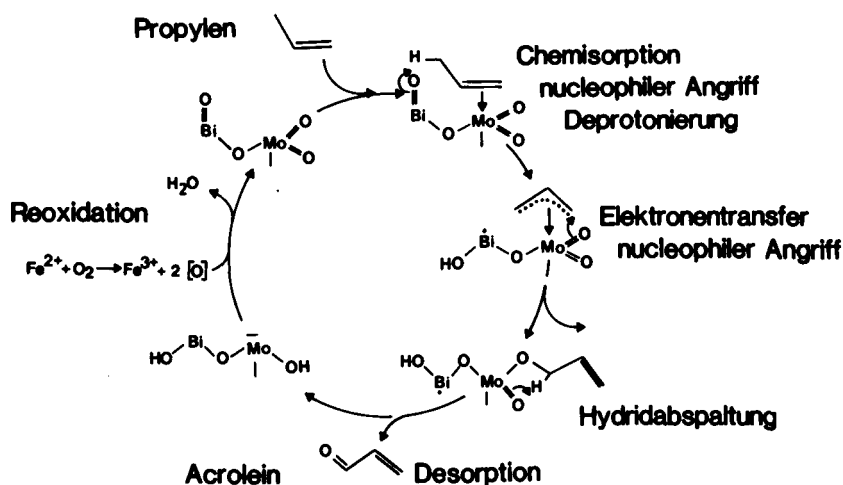


Abbildung 15:
Kreisprozeß bei der Propenoxidation zu Acrolein (nach [45])

abspaltung. Es desorbiert Acrolein. Der reduzierte Wismutmolybdatkomplex wird unter Hilfe von Eisen mit molekularem Sauerstoff reoxidiert und unter Wasserabspaltung reaktiviert.

3.4. Screening-Tests

Erst nachdem die Untersuchungen zum Katalysatoraufbau und -aufgabe abgeschlossen sind, beginnt die experimentelle Arbeit. Sie startet zweckmäßig mit der Optimierung der chemischen Zusammensetzung.

Die Tests auf katalytische Wirksamkeit erfolgen mit kleinen Mengen (ca. 10 ml) Splitt (ca. 0,5 mm) in dünnen Röhren (ca. 5 mm), die mit Luft-, Öl-, Salz- oder Metallbäder thermostatisiert sind. Man erreicht dadurch eine weitgehend isotherme Reaktionsführung, die den Einfluß schwer zu kontrollierender Wärme- und Stofftransporteffekte zurückdrängt.

Die Testreaktoren sind mit einem genauen Dosiersystem für die Reaktoreinsatzprodukte, einer ausgefeilten Analytik für den Reaktorausstrag und einem Computer für die Steuerung des Versuchsablaufs und der Datenerfassung ausgestattet. Damit Rohstoffverunreinigungen oder Versuchsanlagen-bedingte Schwankungen nicht die Ergebnisse verfälschen, benutzt man zweckmäßigerweise eine Batterie parallel geschalteter Reaktoren, wobei in einem der Reaktoren ein Standard-Katalysator eingebaut ist.

Innerhalb einer Testserie sollten sich die Versuchskatalysatoren möglichst nur in einem Parameter, z. B. in der Konzentration eines Promotors unterscheiden. Nur so kann man „Ausreißer“ sofort ausscheiden, die wegen der häufigen Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Herstellung von neuartigen anorganischen Feststoffsystemen entstehen.

Immer wieder sollte man überprüfen, ob die Versuchsbedingungen für die verschiedenen Katalysatormodifikationen optimal sind, indem man Reaktorfeedzusammensetzung, Temperatur, Druck usw. variiert.

3.5. Technikumstests

Katalysatoren, die bei diesen Tests positiv herausfallen, werden dann bezüglich der reproduzierbaren Katalysatorherstellung mit Blickwinkel auf ein optimales Porensystem und eine geeignete Katalysatorform weiterentwickelt. Eine Katalysatorcharge in der Größenordnung 5–500 l wird gefertigt.

Unter den späteren Betriebsbedingungen wird in einem Standzeittest und über einen Zeitraum, der bis zu 2 Jahren betragen kann, die Veränderung von Selektivität, Aktivität und mechanischer Festigkeit beobachtet. Kinetische Untersuchungen, z. B. mit einem Kreislaufreaktor werden durchgeführt, um eine technische Anlage auszuliegen. Wird ein Rohrbündelreaktor verwendet, so wird der Katalysator in einem Modellrohr eingesetzt, das die gleiche Dimensionierung wie ein Einzelrohr im technischen Reaktor aufweist.

In den verschiedenen Entwicklungsstufen müssen die verschiedensten Experten wie Kinetiker, Feststofftechnologen und Reaktortechniker zu Rate gezogen werden. Der Fortgang der Entwicklung sollte aber in einer Hand verbleiben: Wegen der nur

geringen wissenschaftlichen Fundierung der Katalysatorforschung können nur die genaue Beobachtung und Verarbeitung aller Versuchsergebnisse entscheidende Hinweise für einen optimalen Katalysator geben.

Aufgrund der Versuchsanlagenergebnisse erfolgt eine Kostenanalyse und eine Risikobetrachtung. Ist diese Prüfung erfolgreich bestanden, wird eine Reaktorcharge produziert. Nach dem Einbau in den technischen Reaktor beginnt die Zeit der Bewährung unter technischen Bedingungen. Plötzlich notwendige Abstellungen, Herauf- und Herunterfahren der Belastung gemäß dem Bedarf an Produkten stellen eine nur schwer simulierbare Beanspruchung dar. Erst wenn der Katalysator auch diese Hürde überspringt, ist die Katalysatorentwicklung abgeschlossen.

4. Die dynamische Struktur der Katalysatoren [4]

Oft erlebt man aber bei dieser technischen Prüfung neue Überraschungen. Die Wirksamkeit eines Katalysators ist nämlich nicht nur durch den augenblicklichen Reaktionszustand charakterisiert, sondern auch durch seine Geschichte.

Die Geschichte wird im wesentlichen durch drei Faktoren bestimmt:

1. Die Katalysatorherstellung begründet den Ausgangszustand
2. In der Anfahrphase formiert sich die Struktur des Katalysators (Formierungsphase)
3. Im Laufe seines Lebens unterliegt der Katalysator einigen Umwandlungen, von denen manche irreversibel sind.

Die stärksten Änderungen erfährt ein Katalysator in Formierungsphase, während der sich die Aktivität und Selektivität eines Katalysators entscheidend ändert. Diese Zeit kann von einigen Minuten bis zu mehreren Tagen dauern. Abb. 16 zeigt die Formierung eines Ethylenoxid-Katalysators.

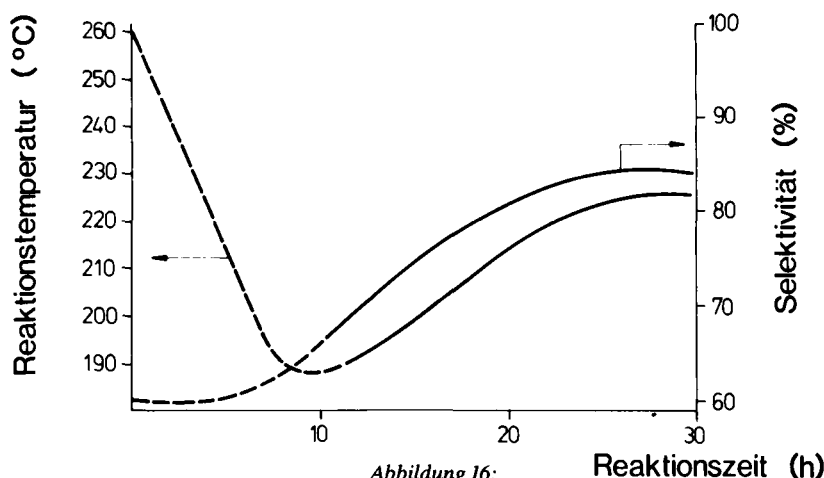


Abbildung 16:
Die Formierung eines Ethylenoxidkatalysators

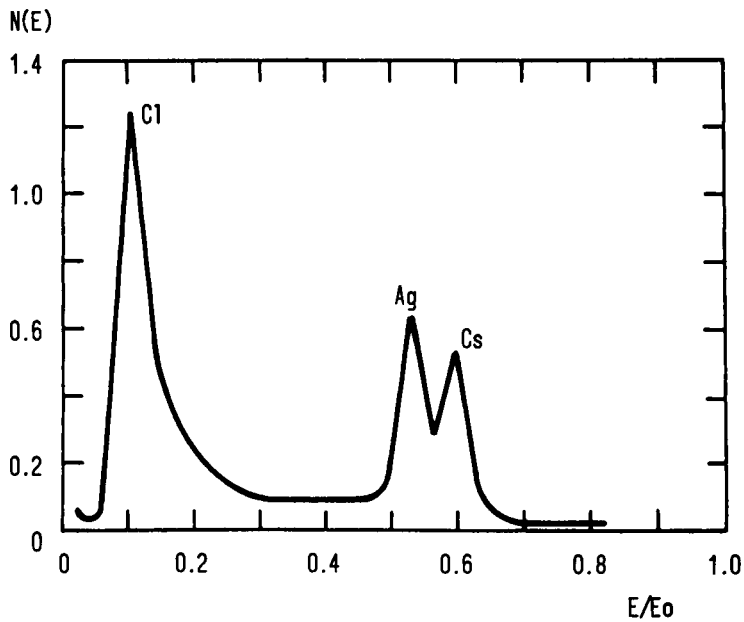
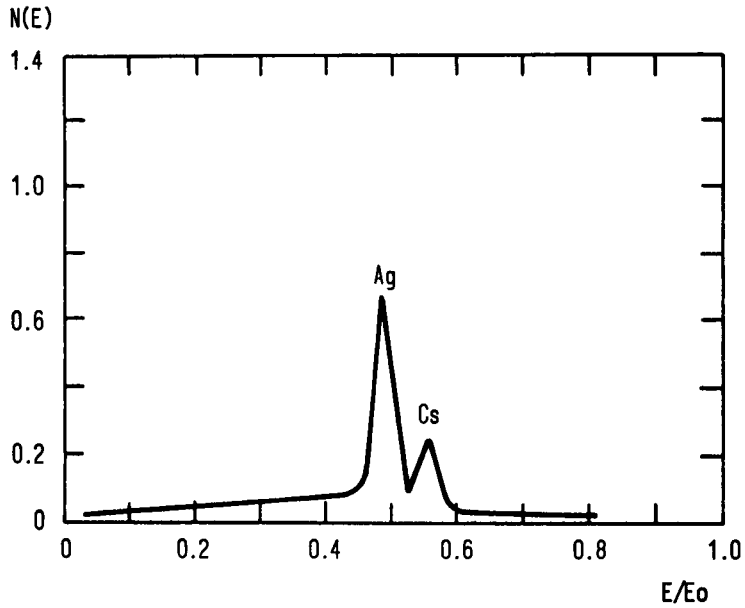


Abbildung 17:
ISS-Spektren eines neuen (a) und formierten (b) Silberkatalysators für die Ethylenoxid-Synthese
(nach [4]).

Zunächst ist der Katalysator wenig aktiv und katalysiert verstärkt die Verbrennung des Ethylens zu CO_2 und Wasser. Mit zunehmender Reaktionszeit durchläuft der Katalysator ein Aktivitätsmaximum, um dann schließlich in ein Niveau konstanter Aktivität einzumünden. Die Selektivität steigt zunächst stetig an und pegelt nach der Stabilisierung der Aktivität auf einen bestimmten Wert ein.

Mehrere Mechanismen der Katalysatorformierung sind denkbar:

1. Ausbildung von Oberflächenverbindungen
2. Oberflächenbedeckungen
3. Umstrukturierungen.

Beispielsweise beim Formierungsprozeß des Ethylenoxid-Katalysators spreitet das Alkali über die Katalysatoroberfläche (Abb. 17) [46], wie man aus dem Vergleich von ISS-Spektren des ungebrauchten und des formierten Silberkatalysators erkennt. Zusätzlich in Cäsium- und Silberpeaks taucht im ISS-Spektrum des gebrauchten Katalysators ein Chlorpeak auf, da in der Formierungsperiode eine geringe Menge einer chlorierten Verbindung zugegeben wird. Der Vergleich der negativen SIMS-Spektren des neuen und formierten Silberkatalysators (Abb. 18) zeigt, daß die Oberfläche des Silbers zunächst (aufgrund der Herstellung aus einem Silberaminkomplex) mit einer Cyanidhaut bedeckt ist, die den Katalysator inaktiviert. Diese wird während der Formierung entfernt und am Ende der Formierung durch eine Chloridhaut ersetzt. Guinier-Aufnahmen des formierten Katalysators beweisen, daß die Veränderung nur an der Oberfläche stattgefunden hat: Die Volumenphase besteht nur aus metallischem Silber.

Beim Silberkatalysator für die Formaldehydherstellung durch (oxidative) Dehydrierung von Methanol verändert der Katalysator völlig seine Struktur. So wandeln sich die zunächst nur wenig aktiven Silberkristallite (Abb. 19) nach der Kontaktierung mit

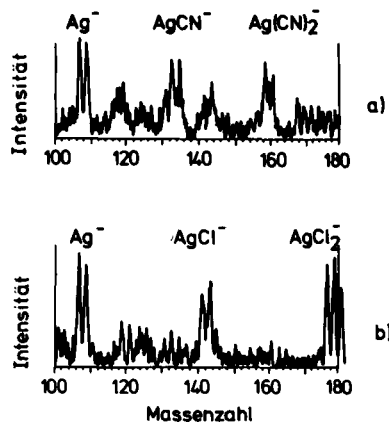


Abbildung 18:

SIMS-Spektren eines neuen (a) und formierten (b) Silberkatalysators für die Ethylenoxid-Synthese (nach [4]).

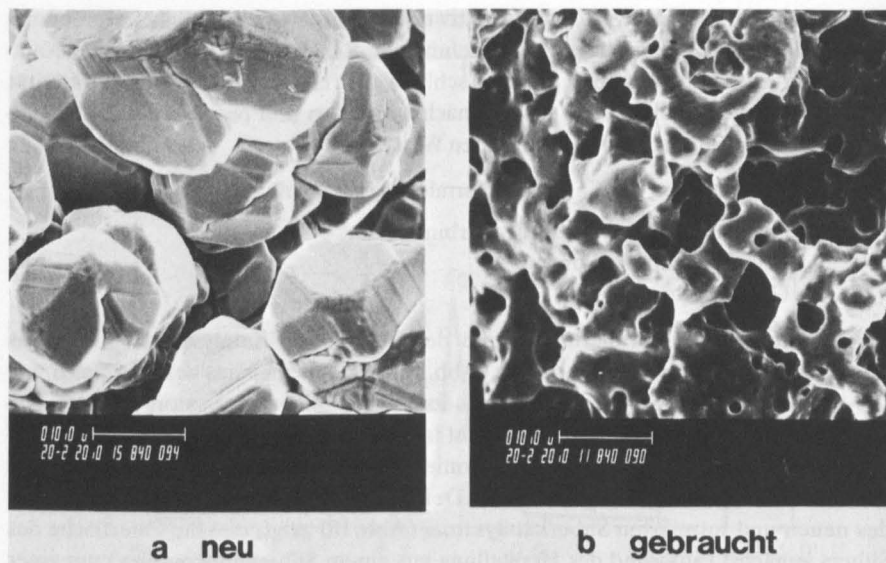


Abbildung 19:
Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines neuen (a) und eines formierten (b) Silberkatalysators für die Formaldehyd-Herstellung (nach [4]).

Methanol bei Temperaturen um 650°C innerhalb weniger Stunden in hochaktive grobpore Schwämme um.

Bei diesen Umstrukturierungen verändern sich die Katalysatoren an den verschiedenen Stellen des Reaktors nicht gleichartig: Bei dem alkalidotierten Magnetitkatalysator zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ist das Alkali unter den Reaktionsbedingungen 600°C bei hohem Wasserdampfpartialdruck ziemlich beweglich. Wasserdampf wird zugesetzt, um eine Verkokung des Katalysators zu verhindern. Da die Ethylbenzol-Dehydrierung eine endotherme Reaktion ist und die Aktivität des Katalysators bei den technisch üblichen Katalysatorstrangdurchmessern durch Diffusion begrenzt wird, sammelt sich das Alkali in der relativ kalten Katalysatorkornmitte. Wegen der Flüchtigkeit des Alkalis wird das Alkali vom Reaktoreingang ausgetragen und zum Reaktorende hin angereichert. Gleichzeitig beobachtet man, daß am Reaktoreingang Kalium hauptsächlich als KOH vorliegt. Zum Reaktorende hin überwiegt wegen des steigenden CO₂-Partialdrucks durch Vergasung des Kokes schwer flüchtiges Kaliumcarbonat.

Zusammenfassung

Die chamäleonartige Struktur eines Katalysators, die starke Abhängigkeit des Katalysatoraufbaus von den Reaktionszuständen und der Vorgeschichte erschweren ebenso wie die scharfen Anforderungen bezüglich Aktivität, Selektivität und Standzeit

eine Optimierung eines technischen Katalysators. Das bisher geübte mehr oder weniger empirische Vorgehen stößt immer mehr auf Grenzen: Das Verständnis für die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche konnte erst in den letzten Jahren vertieft werden. Für die Aufarbeitung des gesamten empirischen Materials werden noch Jahre wissenschaftlicher Arbeit von Oberflächenphysikern, Festkörperchemikern, technischen Chemikern, Feststofftechnologen und Reaktortechnikern nötig sein. Mehr und mehr werden die hierbei gewonnenen Erkenntnisse der Katalysatorentwicklung neue Impulse verleihen.

Literatur

- [1] B. Timm: Proc. 8th Int. Congress on Catalysis Berlin 1984, Verlag Chemie, Weinheim 1984, Vol. I, S. 7.
- [2] G.A. Somorjai, in: ibd., Vol. I, S. 113.
- [3] D.L. Trimm: „Design of Industrial Catalysts“, Elsevier Amsterdam, 1980.
- [4] W.D. Mroß: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 1042 (1984).
- [5] Th.H. Maugh: Science 219, 474 (1983).
- [6] R.J. Koestner, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai: CHEMTECH, 376 (1983).
- [7] G.A. Somorjai, S.M. Davis: CHEMTECH, 502 (1983).
- [8] G. Ertl: Proc. 7th Int. Congress on Catalysis Tokyo 1980, Elsevier Amsterdam 1981, S. 21.
- [9] G. Ertl: Pure & Appl. Chem. 52, 2051 (1980).
- [10] G. Ertl: Catal. Rev.-Sci. Eng. 21, 201 (1980).
- [11] R. Krabetz und W.D. Mroß: „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Bd. 13, S. 517, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [12] C.N. Satterfield: „Heterogeneous Catalysis in Practice“, McGraw-Hill Book Company, New York 1980.
- [13] St.C. Stinson: C & EN, Dec. 5, 19 (1983).
- [14] K.-H. Schmidt: Chem. Ind., XXXVI, 380, 572, 716 (1984).
- [15] B.J. Ozero, J.V. Procelli: Hydrocarbon Processing, March 1984, 55.
- [16] J.M. Berty, in: „Applied Industrial Catalysis“, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, S. 207.
- [17] J.V. Procelli: Catal. Rev.-Sci. Eng. 23, 151 (1981).
- [18] X.E. Verykios, F.P. Stein, R.W. Coughlin: Catal. Rev.-Sci. Eng. 22, 197 (1980).
- [19] J.C. Zomerdijk, M.W. Hall: Catal. Rev.-Sci. Eng. 23, 163 (1981).
- [20] P.A. Kilty, W.M.H. Sachtler: Catal. Rev.-Sci. Eng. 10, 1 (1974).
- [21] H.H. Voge, C.R. Adams: Adv. Catal. 17, 151 (1967).
- [22] E.G. Christoffel: Catal. Rev.-Sci. Eng. 24, 159 (1982).
- [23] E.E. Petersen, in: „Experimental Methods in Catalytic Research“, Hrg. R.B. Anderson, P.T. Dawson Academic Press, New York 1976, Bd. II, S. 257.
- [24] J.M. Berty, in: „Applied Industrial Catalysis“, Hrg. B.E. Leach, Academic Press, New York 1983, Bd. 1, S. 41.
- [25] M.O. Tarhan: „Catalytic Reactor Design“, McGraw-Hill Book Company, New York 1983.
- [26] A.B. Stiles: „Catalyst Manufacture, Laboratory and Commercial Preparations“, Marcel Dekker New York, 1983.
- [27] „Catalysis“, Hrg. P.H. Emmett, Reinhold, New York, Vol. 1 (1954), Vol. 2, 3 (1955), Vol. 4 (1956), Vol. 5 (1957), Vol. 6 (1958), Vol. 7 (1960).
- [28] Handbuch der Katalyse, Hrg. G.-M. Schwab, Springer Verlag, Berlin, Bd. 1–4, 6–7 (1940–1943), Bd. 5 (1957).
- [29] M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist: J. Catal. 32, 25 (1974).

- [30] I. Matsuura, M. W.J. Wolfs: J. Catal. 37, 174 (1975).
- [31] I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Chersich, R. Y. Saleh: Stud. Surf. Sci. Catal. 19, 275 (1984).
- [32] S.B. Lee, M. Weiss, G. Ertl: Surf. Sci. 108, 357 (1981).
- [33] M. Weiss, G. Ertl: „Metal-Support and Metall-Additive Effects in Catalysis“, Hrg. B. Imelik et al., Elsevier Amsterdam 1982, S. 227.
- [34] Ph. Courty, P. Dohaut: Rev. Inst. Franc. du Petrole 29, 861 (1974).
- [35] R. Friedrich: Chemie-Technik 5, 495 (1976).
- [36] H. Rumpf: Chem.-Ing.-Tech. 46, 1 (1974).
- [37] K. Becker: Chem.-Tech. (DDR) 29, 141 (1977).
- [38] R. Schilp: Chem.-Ing.-Tech. 49, 374 (1977).
- [39] H. Schubert: Chem.-Ing.-Tech. 51, 266 (1979).
- [40] R. Polke, W. Herrmann, K. Sommer: Chem.-Ing.-Tech. 51, 283 (1979).
- [41] K. Sommer: Chem.-Ing.-Tech. 51, 996 (1979).
- [42] E. Koberstein: Chemie in unserer Zeit 18, 37 (1984).
- [43] G.C.A. Schuit, B.C. Gates: CHEMTECH 1983, 556, 693.
- [44] R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, J.D. Burrington: Proc. 8th Int. Congr. Catal. Berlin 1984, Verlag Chemie, Weinheim 1984, Bd. V, S. 369.
- [45] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli: J. Catal. 87, 363 (1984).
- [46] W.D. Mroß: Catal. Rev.-Sci. Eng. 25, 591 (1983).